



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 27894.2—2020/ISO 6974-2:2012  
代替 GB/T 27894.2—2011

## 天然气 用气相色谱法测定组成和计算 相关不确定度 第2部分：不确定度计算

Natural gas—Determination of composition and associated uncertainty by  
gas chromatography—Part 2: Uncertainty calculations

(ISO 6974-2:2012, IDT)

2020-09-29 发布

2021-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布  
国家标准化管理委员会

目 次

前言 ..... I

引言 ..... III

1 范围 ..... 1

2 规范性引用文件 ..... 1

3 术语和定义 ..... 1

4 符号 ..... 1

5 不确定度计算 ..... 2

附录 A (资料性附录) 甲烷采用差减法处理后的组分的不确定度计算 ..... 10

附录 B (规范性附录) 相对响应因子的不确定度 ..... 11

附录 C (资料性附录) 未知量的不确定度计算方法 ..... 12

参考文献 ..... 13

## 前 言

GB/T 27894 共分为以下 6 个部分:

- GB/T 27894.1 天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第 1 部分:总导则和组成计算;
- GB/T 27894.2 天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第 2 部分:不确定度计算;
- GB/T 27894.3 天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组成 第 3 部分:用两根填充柱测定氢、氮、氧、氮、二氧化碳和直至  $C_8$  的烃类;
- GB/T 27894.4 天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组成 第 4 部分:实验室和在线测量系统中用两根色谱柱测定氮、二氧化碳和  $C_1$  至  $C_8$  及  $C_8^+$  的烃类;
- GB/T 27894.5 天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组成 第 5 部分:实验室和在线工艺系统中用三根色谱柱测定氮、二氧化碳和  $C_1$  至  $C_8$  及  $C_8^+$  的烃类;
- GB/T 27894.6 天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组成 第 6 部分:用三根毛细色谱柱测定氢、氮、氧、氮、二氧化碳和  $C_1$  至  $C_8$  的烃类。

本部分为 GB/T 27894 的第 2 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 27894.2—2011《天然气 在一定的不确定度下用气相色谱法测定组成 第 2 部分:测量系统的特性和数理统计》。本部分与 GB/T 27894.2—2011 相比,主要技术变化如下:

- 修改了范围,删除了对测量系统分析数据的处理(见第 1 章,2011 年版的第 1 章);
- 增加了术语和定义(见第 3 章,2011 年版的第 3 章);
- 删除了计算的测试程序,增加了对不确定度的计算(见第 5 章,2011 年版的第 5 章);
- 删除了临界值  $t$ ,增加了采用甲烷差减法处理后的组分的不确定度计算(见附录 A,2011 年版的附录 A);
- 删除了相对响应因子数据,增加了未知量的不确定度计算方法(见附录 C,2011 年版的附录 C);
- 修改了资料性附录为规范性附录,删除了示例,增加了相对响应因子的不确定度(见附录 B,2011 年版的附录 B)。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 6974-2:2012《天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第 2 部分:不确定度计算》。与本部分中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下:

- GB/T 27894.1—2020 天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第 1 部分:总导则和组成计算(ISO 6974-1:2012,IDT);
- GB/T 27418—2017 测量不确定度评定和表示(ISO/IEC 指南 98-3:2008,MOD)。

本部分做了下列编辑性修改:

- 将参考文献中“ISO 6974-3”修改为“ISO 6974-3:2000”;
- 将参考文献中“ISO 6974-5”修改为“ISO 6974-5:2000”。

本部分由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本部分起草单位:中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院、大庆油田有限责任公司、中国石油化工股份有限公司天然气分公司计量研究中心、中国石油天然气股份有限公司天然气

**GB/T 27894.2—2020/ISO 6974-2:2012**

销售分公司、中国计量科学研究院、中国石油天然气集团有限公司天然气质量控制和能量计量重点实验室。

本部分主要起草人：韩慧、罗勤、曾文平、李克、张镨、杨学军、朴健淑、孙齐、吴海、孙丽敏、李伟。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 27894.2—2011。

## 引 言

ISO 6974 给出了天然气分析方法和计算组分摩尔分数及不确定度的方法。ISO 6974(所有部分)用于测定  $H_2$ 、 $He$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$  和烃类化合物,将其作为单个组分或一个组分族,例如将  $C_5$  以上(不含  $C_5$ )的所有烃类化合物定义为  $C_5^+$ 。该方法适用于校准气体混合物、为气体热值和其他物性参数的计算提供气体组分数据和不确定数据等。ISO 6974-3:2000 及后续部分详细介绍了具体的应用方法。

ISO 6974-1 给出了采用 ISO 6974-3:2000 和后续部分所述的气相色谱法测定天然气组成并计算摩尔分数的总导则。ISO 6974-1 还给出了建立分析方法的所有基本步骤,包括分析结构概要,确定工作范围和建立分析程序。

GB/T 27894 的本部分给出采用气相色谱法测定天然气组成并计算组分摩尔分数不确定度的步骤。

ISO 6974-3:2000 及后续部分给出了不同的气相色谱分析方法,包括日常实验室分析及在线工艺应用。ISO 6974-1:2012 的附录 A 给出 ISO 6974-3:2000 及后续部分分析方法的比较。

GB/T 27894 的本部分应与 ISO 6974-1 和 ISO 6974 的后续部分结合使用(如 ISO 6974-3:2000 等)。

ISO 6974-1:2012 中的 5.5 给出了由原始摩尔分数得到处理后摩尔分数的常规归一化方法。对于无架桥组分的多次操作方法,采用常规归一化计算出的不确定度结果偏保守。若需要进行更准确的不确定度评估,可使用广义最小二乘法(GLS)代替归一化方法,该方法在 ISO 6974-1:2012 的附录 B 中给出。此外还有其他方法计算处理后的摩尔分数,如甲烷差减法(参考 ISO 6974-1:2012 的附录 C)和数据协调方法<sup>[1]</sup>。

# 天然气 用气相色谱法测定组成和计算 相关不确定度 第2部分：不确定度计算

## 1 范围

GB/T 27894 的本部分给出了天然气分析中对各个组分摩尔分数的不确定度评定过程。本部分与 GB/T 27894.1 结合使用。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所用的修改单)适用于本文件。

ISO 6974-1:2012 天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第1部分:总导则和组成计算(Natural gas—Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography—Part 1: General guidelines and calculation of composition)

ISO/IEC 指南 98-3 测量不确定度 第3部分:测量不确定度的表示方法(GUM:1995)[Uncertainty of measurement—Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995)]。

## 3 术语和定义

ISO 6974-1 界定的术语和定义适用于本文件。

## 4 符号

### 4.1 符号

$b_z$	回归函数参数( $z=0,1,2$ 或 $3$ )
$\overline{b_z}$	回归函数的参数平均值(适用于均值归一化方法)
$C_i$	灵敏度系数
$k$	包含因子
$K$	相对于参比组分的相对响应因子
$n_i$	组分的总数(直接与间接,但是不包括“其他组分”)
$n_j$	气体标准物质或混合物总数
$n_t$	进样总次数(即响应总数)
$s$	标准偏差
$T$	所有组分原始摩尔分数总和
$u(\dots)$	(括号内的量的)标准不确定度
$U(\dots)$	(括号内的量的)扩展不确定度

$x$	归一化摩尔分数
$x^*$	原始摩尔分数
$x'$	通过甲烷差减法计算的摩尔分数[附录 A]
$\hat{x}$	调整后的摩尔分数[附录 C]
$y$	特定被测物质的仪器响应
$\overline{y}$	仪器响应平均值(在均值归一化方法中)
$\hat{y}$	调整后的仪器响应[附录 C]
$Y$	仪器响应[附录 C]
$\alpha$	一阶校准函数的截距[附录 C]
$\beta$	一阶校准函数的斜率[附录 C]
$\gamma$	校准曲线的斜率[附录 C]
$\overline{\delta}$	非线性误差的分布平均值

## 4.2 下标

cal	校准[附录 A]
$i$	组分
ind	通过间接测量分析的组分或族组分
$j$	气体标准物质/混合物
$l$	进样器
oc	其他组分
$p, q$	定义回归系数的下标
ref	标准(组分或压力)
$s$	组分的下标
wms	工作测量标准

## 5 不确定度计算

### 5.1 一般论述

为进行天然气分析测试,气相色谱仪的设置步骤如图 1 和图 2 所示。

ISO 6974-1 涉及步骤 1~步骤 8,本部分处理步骤 9 和步骤 10。

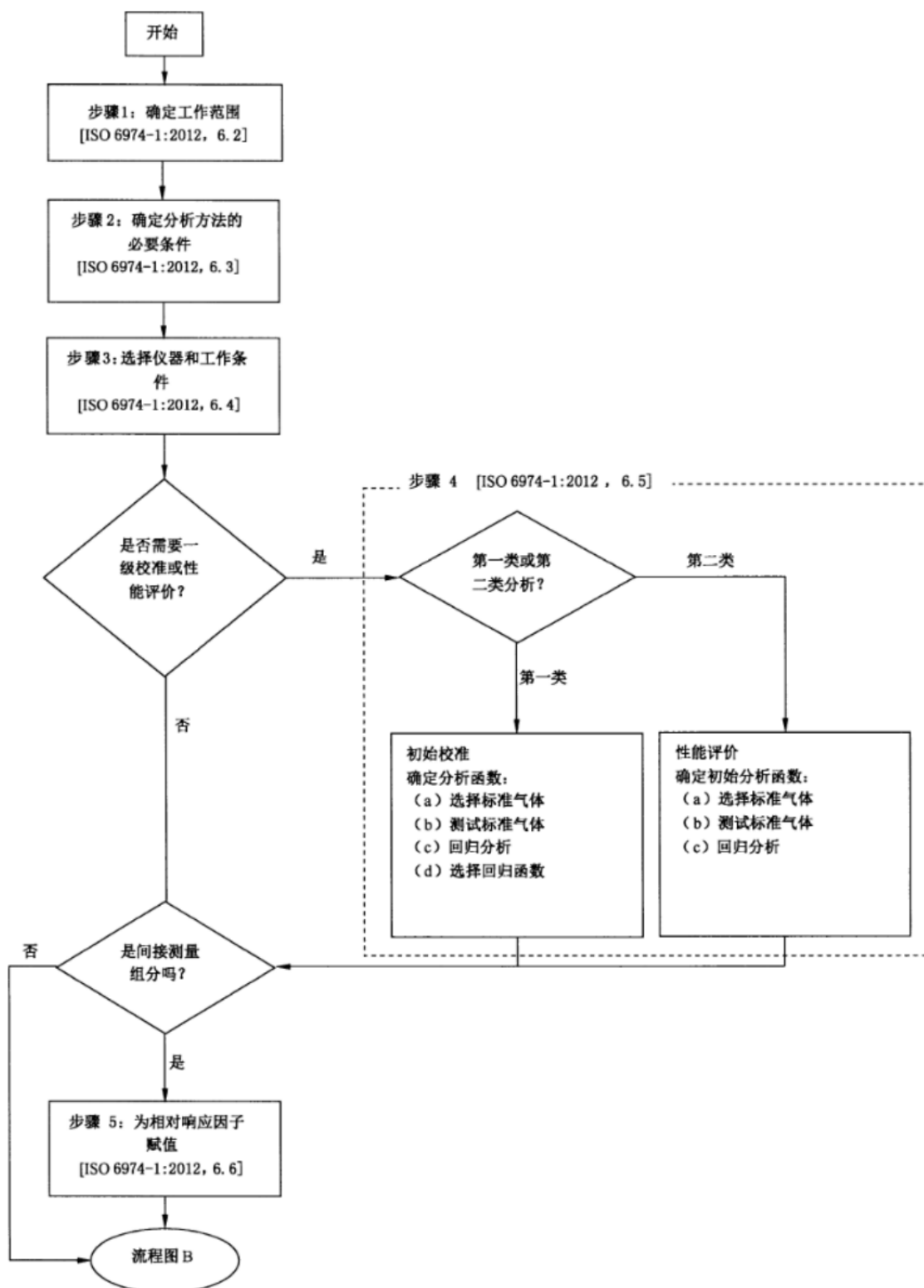


图1 测定摩尔分数和计算不确定度的流程——步骤1~步骤5



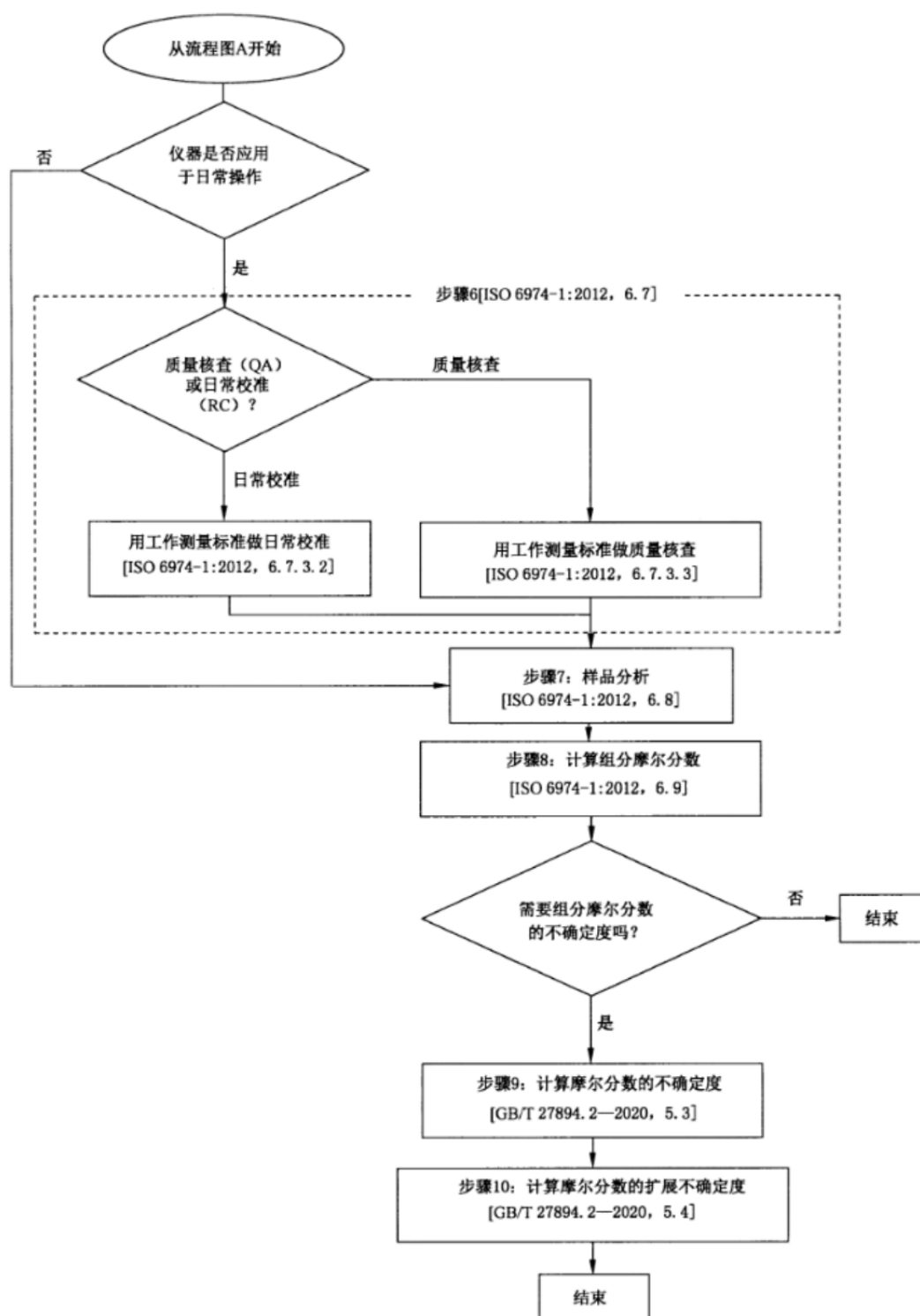


图2 测定摩尔分数和计算不确定度的流程——步骤6~步骤10

## 5.2 原理

组分的摩尔分数及不确定度可根据 ISO/IEC 指南 98-3 进行计算。

根据 ISO 6974-1,对第一类分析,不确定度计算的影响包含随机和系统因素,主要来源有三个:有证气体标准物质的不确定度、分析过程的不确定度及数据拟合的不确定度。

根据 ISO 6974-1,对第二类分析模式,不确定度计算既包括随机因素,也包括因假设通过坐标原点的线性响应引入的系统误差,该系统误差可通过初始性能评价结果计算得出。

5.3 介绍了采用常规归一化方法对原始数据进行处理后的不确定度评定方法。附录 A 给出了甲烷采用差减法处理时的不确定度评定方法(见 ISO 6974-1:2012 附录 C)。

ISO 6974-1 推荐采用广义最小二乘法(GLS)计算处理后的摩尔分数。但是,在某些条件下,也可采用普通最小二乘法计算,附录 C 介绍了这些条件下计算处理后摩尔分数的不确定度的方法。

## 5.3 步骤 9——摩尔分数的不确定度计算

### 5.3.1 确定采用的方程

#### 5.3.1.1 一般论述

计算摩尔分数不确定度的方程将在 5.3.2 和 5.3.3 中给出。方程应当按照 5.3.1.2~5.3.1.4 的三步进行确定。

选择方程时应考虑以下几点:

- a) 采用均值归一化方法(见 5.3.2)时,应对各待测物质依次计算:
  - 1) 所有分析次数分析仪的峰值响应平均值;
  - 2) 原始摩尔分数;
  - 3) 归一化摩尔分数。
- b) 采用逐次归一化方法(见 5.3.3)时,应对各待测物质依次计算:
  - 1) 每次分析的原始摩尔分数;
  - 2) 每次分析的归一化摩尔分数;
  - 3) 均值归一化摩尔分数。

#### 5.3.1.2 第一步

根据表 1 选择适合的方程计算直接法测定的原始组分摩尔分数的不确定度。

表 1 选择适合的方程计算直接法测定的原始组分摩尔分数的不确定度

归一化方法	方程		
	第一类分析模式	第二类分析模式	
		未修正线性误差	修正线性误差
均值归一化	方程(1)	方程(2)	方程(3)
逐次归一化	方程(12)	方程(13)	方程(14)

#### 5.3.1.3 第二步

根据表 2 选择适合的方程计算间接法得到的其他附加原始组分摩尔分数的不确定度。

表 2 选择适合的方程计算间接法得到的其他附加原始组分摩尔分数的不确定度

归一化方法	方程 (第一类或第二类分析模式)
均值归一化	方程(4)
逐次归一化	方程(15)

5.3.1.4 第三步

根据表 3 选择适合的方程计算所有组分的归一化摩尔分数的不确定度。

表 3 选择适合的方程计算所有组分的归一化摩尔分数的不确定度

归一化方法	方程 (第一类或第二类分析模式)
均值归一化	方程(5)
逐次归一化	方程(16)

5.3.2 组分摩尔分数的不确定度计算——均值归一化方法

5.3.2.1 一般论述

5.3.2.2 至 5.3.2.4 采用均值归一化方法计算由 ISO 6974-1:2012 中的 6.9.2 得到的组分摩尔分数的不确定度。

5.3.2.2 原始摩尔分数的不确定度

根据 ISO 6974-1,对第一类分析模式,利用式(1)计算原始摩尔分数的不确定度:

$$u^2(x_i^*) = \sum_{p=0}^{p-3} \sum_{q=0}^{q-3} [C_i(x_i^*, \overline{b_{p,i}}) C_i(x_i^*, \overline{b_{q,i}}) u(\overline{b_{p,i}}, \overline{b_{q,i}})] + [C_i(x_i^*, \overline{y_i})]^2 u^2(\overline{y_i}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

根据 ISO 6974-1,对第二类分析模式,利用式(2)计算原始摩尔分数的不确定度:

$$u^2(x_i^*) = (x_i^*)^2 \left\{ \left[ \frac{u(\overline{b_{1,i}})}{\overline{b_{1,i}}} \right]^2 + \left[ \frac{u(\overline{y_i})}{\overline{y_i}} \right]^2 \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

根据 ISO 6974-1,对第二类分析模式,由于假设的响应函数会导致非线性误差,若对原始摩尔分数的平均值进行修正(见 ISO 6974-1:2012 的 6.9.4),则式(2)中应增加附加修正项  $\delta(x_i^*)$ ,得到式(3)。

注 1: 该方法与 ISO/IEC 指南 98-3:2008,F.2.4.5 一致。

$$u^2(x_i^*) = (x_i^*)^2 \left\{ \left[ \frac{u(\overline{b_{1,i}})}{\overline{b_{1,i}}} \right]^2 + \left[ \frac{u(\overline{y_i})}{\overline{y_i}} \right]^2 + \frac{u^2[\delta(x_i^*)] + u^2(\overline{\delta_i}) + \overline{\delta_i^2}}{n_i} \right\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式(3)中,仅在摩尔分数平均值未修正时才有  $\overline{\delta_i^2}$  项(见 ISO 6974-1:2012,6.9.4)。

$u^2[\delta(x_i^*)]$  为分析仪在分析范围内修正项的平均方差,  $u^2(\overline{\delta_i})$  为修正项平均值的方差。

注 2: 该方法与 ISO/IEC 指南 98-3:2008,F.2.4.5 一致。

根据式(1)至式(3)确定的参比组分的原始摩尔分数不确定度,利用式(4)可计算间接测定组分原始摩尔分数的不确定度。

$$u^2(x_{\text{ind},i}^*) = (x_{\text{ind},i}^*)^2 \left\{ \left[ \frac{u(x_{\text{ref}}^*)}{x_{\text{ref}}^*} \right]^2 + \left[ \frac{u(\overline{y_{\text{ind},i}})}{\overline{y_{\text{ind},i}}} \right]^2 + \left[ \frac{u(\overline{y_{\text{ref}}})}{\overline{y_{\text{ref}}}} \right]^2 + \frac{\left[ \frac{u(K_i)}{K_i} \right]^2}{n_i} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

### 5.3.2.3 归一化摩尔分数的不确定度

归一化摩尔分数的不确定度可根据式(5)计算:

$$u^2(x_i) = \sum_{i=1}^{i=n_i} \left\{ [C_i(x_i, x_i^*)]^2 u^2(x_i^*) \right\} + [C_i(x_i, x_{\text{oc}})]^2 u^2(x_{\text{oc}}) \dots\dots\dots (5)$$

### 5.3.2.4 输入数据

输入数据计算如下:

- a)  $u(\overline{y_i})$ 是由未知样品的  $n_i$  响应值的标准偏差  $s$  的估计,用式(6)计算:

$$u(\overline{y_i}) = \frac{s(y_{i,l})}{\sqrt{n_i}} \dots\dots\dots (6)$$

若采用架桥组分的多个操作方法,可由 ISO 6974-1:2012 中的式(8)导出  $n_i$  系列响应平均值的标准偏差,再评估各相应组分的  $u(\overline{y_i})$ 。

如响应观测值与时间不相关,可采用平均值与平均值的标准偏差作为统计特性的估计量。但大量的重复测量表明该假设并不成立,因此应该避免使用(见 ISO/IEC 指南 98-3:2008,4.2.7)。

- b) 在确定分析函数时,可采用广义最小二乘法(GLS)得到  $\frac{u(b_{p,i}, b_{q,i})}{\sqrt{n_i}}$ ,根据 ISO 6974-1,对第一

类分析模式,可估算  $u(\overline{b_{p,i}}, \overline{b_{q,i}})$ 。采用工作测量标准确定校准曲线[见 ISO 6974-1:2012 的式(5)]可能引入额外的不确定度,计算时应予以考虑。

- c) 根据 ISO 6974-1,对第二类分析模式,由工作测量标准摩尔分数不确定度及对工作测量标准的平均响应值的不确定度,根据式(7)可估算  $u^2(\overline{b_{1,i}})$ :

$$u^2(\overline{b_{1,i}}) = \frac{\overline{b_{1,i}}^2 \left\{ \left[ \frac{u(\overline{y_{i,\text{wms}}})}{\overline{y_{i,\text{wms}}}} \right]^2 + \left[ \frac{u(\overline{x_{i,\text{wms}}})}{\overline{x_{i,\text{wms}}}} \right]^2 \right\}}{n_i} \dots\dots\dots (7)$$

- d) 由 ISO 6974-1:2012 的式(9)可推导出原始摩尔分数与待测样品平均响应值的灵敏度系数为:

$$C_i(x_i^*, \overline{y_i}) = \frac{\partial x_i^*}{\partial y_i} = \sum_{p=0}^{p=3} [p \cdot \overline{b_{p,i}} (\overline{y_i})^{p-1}] \dots\dots\dots (8)$$

- e) 由 ISO 6974-1:2012 的式(9)可推导出原始摩尔分数与分析函数系数的灵敏度系数为:

$$C_i(x_i^*, \overline{b_{p,i}}) = \frac{\partial x_i^*}{\partial b_{p,i}} = (\overline{y_i})^p \dots\dots\dots (9)$$

- f) 由 ISO 6974-1:2012 的式(11)可推导出摩尔分数与原始摩尔分数的灵敏度系数为:

$$C_i(x_i, x_i^*) = \frac{\partial x_i}{\partial x_i^*} = \frac{T - x_i^*}{T^2} (1 - x_{\text{oc}}) \text{ (当 } i = s \text{ 时)}$$

$$C_i(x_i, x_i^*) = \frac{\partial x_i}{\partial x_i^*} = \frac{-x_i^*}{T^2} (1 - x_{\text{oc}}) \text{ (当 } i \neq s \text{ 时)} \dots\dots\dots (10)$$

式中,  $T$  为未归一化总和( $\sum_{i=1}^{n_i} x_i^*$ )。

- g) 由 ISO 6974-1:2012 的式(11)可推导出摩尔分数与“其他组分”摩尔分数(见 GB/T 27894.2—2020,3.4)的灵敏度系数为:

$$C_i(x_i, x_{oc}) = \frac{\partial x_i}{\partial x_{oc}} = -\frac{x_i^*}{T} \quad \dots\dots\dots (11)$$

- h) 附录 B 中列出了火焰离子检测器(FID)和热导检测器(TCD)的  $u(K_i)$  值。

### 5.3.3 组分摩尔分数的不确定度计算——逐次归一化方法

#### 5.3.3.1 一般论述

5.3.3.2 至 5.3.3.4 采用逐次归一化方法计算由 ISO 6974-1:2012 中的 6.9.3 部分得到的组分摩尔分数的不确定度。

#### 5.3.3.2 原始摩尔分数的不确定度

根据 ISO 6974-1,对第一类分析模式,利用式(12)计算原始摩尔分数的不确定度:

$$u^2(x_{i,l}^*) = \sum_{p=0}^{p=3} \sum_{q=0}^{q=3} [C_i(x_{i,l}^*, b_{p,i,l}) C_i(x_{i,l}^*, b_{q,i,l}) u(b_{p,i,l}, b_{q,i,l})] + [C_i(x_{i,l}^*, y_{i,l})]^2 u^2(y_{i,l}) \quad \dots\dots\dots (12)$$

根据 ISO 6974-1,对第二类分析模式,利用式(13)计算原始摩尔分数的不确定度:

$$u^2(x_{i,l}^*) = (x_{i,l}^*)^2 \left\{ \left[ \frac{u(b_{1,i,l})}{b_{1,i,l}} \right]^2 + \left[ \frac{u(y_{i,l})}{y_{i,l}} \right]^2 \right\} \quad \dots\dots\dots (13)$$

根据 ISO 6974-1,对第二类分析模式,由于假设的响应函数会导致非线性误差,若对原始摩尔分数进行修正(见 ISO 6974-1:2012,6.9.4),则式(13)中应增加附加修正项  $\delta(x_i^*)$ ,得到式(14):

$$u^2(x_{i,l}^*) = (x_{i,l}^*)^2 \left\{ \left[ \frac{u(b_{1,i,l})}{b_{1,i,l}} \right]^2 + \left[ \frac{u(y_{i,l})}{y_{i,l}} \right]^2 + \overline{u^2[\delta(x_i^*)]} + u^2(\overline{\delta_i}) + \overline{\delta_i^2} \right\} \quad \dots\dots\dots (14)$$

式(14)中,仅在原始摩尔分数未修正时才有  $\overline{\delta_i^2}$  项(见 ISO 6974-1:2012,6.9.4)。

根据式(12)至(14)确定的参比组分的原始摩尔分数不确定度,利用式(15)可计算间接测定组分原始摩尔分数的不确定度:

$$u^2(x_{ind,i}^*) = (x_{ind,i}^*)^2 \left\{ \left[ \frac{u(x_{ref,l}^*)}{x_{ref,l}^*} \right]^2 + \left[ \frac{u(y_{ind,i,l})}{y_{ind,i,l}} \right]^2 + \left[ \frac{u(y_{ref,l})}{y_{ref,l}} \right]^2 + \left[ \frac{u(K_i)}{K_i} \right]^2 \right\} \quad \dots\dots\dots (15)$$

#### 5.3.3.3 归一化摩尔分数的不确定度

归一化摩尔分数的不确定度可根据式(16)计算:

$$u^2(\overline{x_i}) = \frac{\sum_{l=1}^{l=n_i} \left[ \sum_{i=1}^{i=n_i} \left\{ [C_i(x_{i,l}, x_{i,l}^*)]^2 u^2(x_{i,l}^*) \right\} + [C_i(x_{i,l}, x_{oc})]^2 u^2(x_{oc}) \right]}{n_i^2} \quad \dots\dots\dots (16)$$

#### 5.3.3.4 其他输入数据

其他输入数据计算如下:

- a)  $u(y_{i,l})$  可由样品响应  $l$  的标准偏差  $s$  获得。若采用架桥组分的多个操作方法,可由 ISO 6974-

1:2012 中的式(12)导出  $n_i$  响应的标准偏差,再根据该偏差计算每个组分的  $u(y_{i,l})$ 。

- b) 由分析函数可采用广义最小二乘法(GLS)得到  $u(b_{p,i}, b_{q,i})$ ,根据 ISO 6974-1,对第一类分析模式,可估算  $u(b_{p,i,l}, b_{q,i,l})$ 。采用工作测量标准确定第一类分析的校准曲线[见 ISO 6974-1:2012 的式(5)]可能产生额外的不确定度。计算时应予以考虑。
- c) 根据 ISO 6974-1,对第二类分析模式,由工作测量标准的摩尔分数不确定度及对工作测量标准的平均响应值的不确定度,根据式(17)可估算  $u^2(b_{1,i,l})$ :

$$u^2(b_{1,i,l}) = b_{1,i,l}^2 \left[ \left( \frac{u(y_{i,wms})}{y_{i,wms}} \right)^2 + \left( \frac{u(x_{i,wms})}{x_{i,wms}} \right)^2 \right] \quad \dots\dots\dots (17)$$

- d) 由 ISO 6974-1:2012 的式(13)可推导出原始摩尔分数与待测样品响应值的灵敏度系数为:

$$C_i(x_{i,l}^*, y_{i,l}) = \frac{\partial x_{i,l}^*}{\partial y_{i,l}} = \sum_{p=0}^{p=3} [p \cdot b_{p,i,l} (y_{i,l})^{p-1}] \quad \dots\dots\dots (18)$$

- e) 由 ISO 6974-1:2012 的式(13)可推导出原始摩尔分数与分析函数系数的灵敏度系数为:

$$C_i(x_{i,l}^*, b_{p,i,l}) = \frac{\partial x_{i,l}^*}{\partial b_{p,i,l}} = (y_{i,l})^p \quad \dots\dots\dots (19)$$

- f) 由 ISO 6974-1:2012 的式(11)可推导出摩尔分数与原始摩尔分数的灵敏度系数为:

$$C_i(x_{i,l}, x_{i,l}^*) = \frac{\partial x_{i,l}}{\partial x_{i,l}^*} = \frac{T_i - x_{i,l}^*}{T_i^2} (1 - x_{oc}) \quad (\text{当 } i = s \text{ 时})$$

$$C_i(x_{i,l}, x_{i,l}^*) = \frac{\partial x_{i,l}}{\partial x_{i,l}^*} = \frac{-x_{i,l}^*}{T_i^2} (1 - x_{oc}) \quad (\text{当 } i \neq s \text{ 时})$$

\dots\dots\dots (20)

- g) 由 ISO 6974-1:2012 的式(15)可推导出摩尔分数与“其他组分”摩尔分数(见 ISO 6974-1:2012,3.4)的灵敏度系数为:

$$C_i(x_{i,l}, x_{oc}) = \frac{\partial x_{i,l}}{\partial x_{oc}} = \frac{x_{i,l}^*}{T_i} \quad \dots\dots\dots (21)$$

#### 5.4 步骤 10——摩尔分数扩展不确定度计算

根据式(22),将  $u(x_i)$  乘以一合适的包含因子可得归一化组分的扩展不确定度  $U(x_i)$ :

$$U(x_i) = k \times u(x_i) \quad \dots\dots\dots (22)$$

注:包含因子  $k=2$  时,置信度水平约为 95%。

## 附录 A

(资料性附录)

## 甲烷采用差减法处理后的组分的不确定度计算

## A.1 一般论述

本附录介绍了甲烷采用差减法处理后的组分的不确定度计算步骤。ISO 6974-1:2012 的附录 C 详细介绍了甲烷差减法。

## A.2 甲烷差减法处理后组分的不确定度计算

对包括甲烷在内的所有组分,摩尔分数  $x'_i$  的标准不确定度可通过式(A.1)计算:

$$u(x'_i) = \sqrt{s^2(x'_i) + u_{\text{cal}}^2(x'_i)} \quad \text{..... (A.1)}$$

式中,  $s(x'_i)$  为重复处理后(甲烷差减法)摩尔分数  $x'_i$  的标准偏差;

$u_{\text{cal}}(x'_i)$  为摩尔分数  $x'_i$  的校准不确定度。

根据 ISO 6974-1:2012, 6.5(步骤 4; 见图 1)可计算除甲烷外的组分的校准不确定度  $u_{\text{cal}}(x'_i)$ 。

由式(A.2)可计算甲烷的校准不确定度:

$$u_{\text{cal}}(x'_i) = \sqrt{\sum_{i=2}^{n_i} u_{\text{cal}}^2(x'_i)} \quad \text{..... (A.2)}$$

式(A.1)适用于单次检测的摩尔分数。对于重复  $n_i$  次的摩尔分数平均值,可由式(A.3)计算标准不确定度:

$$u(x'_i) = \sqrt{\frac{s^2(x'_i)}{n_i} + u_{\text{cal}}^2(x'_i)} \quad \text{..... (A.3)}$$

**附 录 B**  
**(规范性附录)**  
**相对响应因子的不确定度**

**B.1 FID 相对响应因子的不确定度**

根据 ISO 6974-1:2012 的表 D.1, FID 相对响应因子的标准不确定度应该等于 2%<sup>[2]</sup>。若相对响应因子是根据实验结果验证的, 可参考其他图表。

注: ISO 6974-1:2012 中 D.1 给出了 FID 相对响应因子的测定方法。

**B.2 TCD 相对响应因子的不确定度**

根据 ISO 6974-1:2012 的表 D.2, TCD 相对响应因子的标准不确定度应该等于 10%。若相对响应因子是根据实验结果验证的, 可参考其他图表。

注: ISO 6974-1:2012 中 D.2 给出了 TCD 相对响应因子的测定方法。



## 附录 C

## (资料性附录)

## 未知量的不确定度计算方法

本附录介绍了广义最小二乘法(见 ISO 6974-1:2012, 6.5.5)的计算方法<sup>[3]</sup>, 该方法具有计算简单的优点。为了保证该方法的简便性, 它适用于分析和校准函数为一阶函数的情况。

假设一组数据点 $(x_i, y_i)$ 构成一阶校准曲线,  $x_i$ 为摩尔分数,  $y_i$ 为仪器响应量。该一阶校准函数可表示为式(C.1):

$$y_i = \beta x_i + \alpha \quad \text{.....(C.1)}$$

式中,  $\alpha, \beta$  分别为截距和斜率。截距和斜率具有高度的相关性。

将该组数据点表示为以 $(\bar{x}, \bar{y})$ 为中心的曲线,  $\bar{x}, \bar{y}$ 分别为 $x$ 和 $y$ 的平均值。则校准曲线此时可表示为式(C.2):

$$(y_i - \bar{y}) = \gamma(x_i - \bar{x}) \quad \text{.....(C.2)}$$

式中,  $\gamma$  为校准函数的斜率。

假设未知量的仪器响应值为 $Y$ , 则未知量 $(\hat{x})$ 的摩尔分数按一阶函数可表示为式(C.3):

$$\hat{x} = \frac{(Y - \bar{y})}{\gamma} + \bar{x} \quad \text{.....(C.3)}$$

注: 在 ISO 6974-1:2012 式(2)中, 分析函数的参数 $b_0, b_1$ 与上式(C.3)的关系分别为 $b_0 = \bar{x} - \bar{y}/\gamma$ 和 $b_1 = 1/\gamma$ 。

协方差 $\text{cov}(\bar{y}, \bar{x})$ 和 $\text{cov}(\gamma, \bar{x})$ 均为0, 根据 ISO/IEC 指南 98-3, 式(C.3)的摩尔分数的不确定度可由式(C.4)计算:

$$u(\hat{x})^2 = u(\bar{x})^2 + \frac{1}{\gamma^2} [(\hat{x} - \bar{x})^2 u(\gamma)^2 + u(Y)^2 + u(\bar{y})^2] \quad \text{.....(C.4)}$$

摩尔分数 $\bar{x}$ 由式(C.5)确定:

$$\bar{x} = \frac{1}{n_j} \sum_i x_i \quad \text{.....(C.5)}$$

式中,  $n_j$  为测量的标准物质的数量。

若不确定度 $u(x)$ 不相关, 则平均值的标准偏差可由式(C.6)计算:

$$u(\bar{x})^2 = \frac{1}{n_j^2} \sum_i u(x_i)^2 \quad \text{.....(C.6)}$$

当所有不确定度值均等于 $u(x)$ 时, 上式可简化为式(C.7):

$$u(\bar{x})^2 = \frac{u(x)^2}{n_j} \quad \text{.....(C.7)}$$

$u(\bar{y}), u(Y)$ 可相应表示为:

$$u(\bar{y})^2 = \frac{u(y)^2}{n_l} \quad \text{.....(C.8)}$$

$$u(Y)^2 = \frac{u(y)^2}{n_l} \quad \text{.....(C.9)}$$

式中,  $n_l$  为每个标准物质的测量次数。

将式(C.7)、式(C.8)、式(C.9)与式(C.4)结合可得式(C.10):

$$u(\hat{x})^2 = \frac{u(x)^2}{n_j} + \frac{u(y)^2}{\gamma^2} \left( \frac{1}{n_j} + \frac{1}{n_l} \right) + \frac{u(\gamma)^2}{\gamma^2} (\hat{x} - \bar{x})^2 \quad \text{.....(C.10)}$$

利用式(C.10)可由标准量 $[u(x)]$ 的不确定度、待测分析量 $[u(y)]$ 和校准曲线斜率的不确定度 $[u(\gamma)]$ 得到计算结果的不确定度。对满足式(C.2)的分析数据可采用最小二乘法进行计算。

## 参 考 文 献

- [1] VARGHA, G., MILTON, M., Cox, M. and KAMVISSIS, S., Harmonisation of Coupled Calibration Curves to Reduce Correlated Effects in the Analysis of Natural gas by Gas Chromatography, *J. Chromatogr. A.*, 2005, 1062, pp. 239-245
- [2] TONG, H. Y. and KAEASWK, F. W., Flame Ionisation Detector Response Factors for Compound Classes in Quantitative Analysis of Complex Organic Mixtures, *Anal. Chem.*, 1984, 56, 2124-2128
- [3] DRAPER, N. R. and SMITH, H., *Applied Regression Analysis*, 3rd edition, Wiley, New York, 1998
- [4] ISO Guide 31 Reference materials—Contents of certificates and labels
- [5] ISO Guide 34 General requirements for the competence of reference material producers
- [6] ISO Guide 35 Reference materials—General and statistical principles for certification
- [7] ISO/IEC Guide 99:2007 International vocabulary of metrology—Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- [8] ISO 6974-3:2000 Natural gas—Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography—Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C<sub>8</sub> using two packed columns
- [9] ISO 6974-4 Natural gas—Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography—Part 4: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C<sub>1</sub> to C<sub>5</sub> and C<sub>6+</sub> hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns
- [10] ISO 6974-5:2000 Natural gas—Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography—Part 5: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C<sub>1</sub> to C<sub>5</sub> and C<sub>6+</sub> hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using three columns
- [11] ISO 6974-6 Natural gas—Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography—Part 6: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub> hydrocarbons using three capillary columns
- [12] ISO 10715 Natural gas—Sampling guidelines
-

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
天然气 用气相色谱法测定组成和计算  
相关不确定度

第 2 部分：不确定度计算

GB/T 27894.2—2020/ISO 6974-2:2012

\*

中国标准出版社出版发行  
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)  
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

总编室：(010)68533533 发行中心：(010)51780238

读者服务部：(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 32 千字  
2020 年 9 月第一版 2020 年 9 月第一次印刷

\*

书号：155066·1-65663 定价 21.00 元



GB/T 27894.2-2020

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话：(010)68510107

打印日期：2020年10月23日

